

>Title: FR2816624A1: New poly(ethynylene-phenylene-ethynylene-silylene) polymers with an inert spacer group useful as heat-stable plastics [French]

Derwent Title: New poly(ethynylene-phenylene-ethynylene-silylene) polymers with an inert spacer group useful as heat-stable plastics [Derwent Record]

Country: FR France  High Resolution  
Kind: A1 Application, First Publication

Inventor: LEVASSORT CHRISTIAN; JOUSSE FRANCK; DELNAUD LAURENT; BUVAT PIERRICK;

Assignee: COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE France News, Profiles, Stocks and More about this company

Published / Filed: 2002-05-17 / 2000-11-10

Application Number: FR2000000014459

IPC Code: IPC-7: C08G 77/60;

ECLA Code: C08G77/60;

Priority Number: 2000-11-10 FR2000000014459

INPADOC Legal Status: None  
Get Now: Family Legal Status Report

Designated Country: CA EP JP US

Family:

PDF	Publication	Pub. Date	Filed	Title
	WO0238652A3	2003-02-20	2001-11-09	POLY(ETHYNYLENE PHENYLENE ETHYNYLENE SILYLENES)

				COMPRISING AN INERT SPACER AND METHODS FOR PREPARING SAME
<input checked="" type="checkbox"/>	<u>WO0238652A2</u>	2002-05-16	2001-11-09	POLY(ETHYNYLENE PHENYLENE ETHYNYLENE SILYLENES) COMPRISING AN INERT SPACER AND METHODS FOR PREPARING SAME
<input checked="" type="checkbox"/>	<u>US20040030170A1</u>	2004-02-12	2003-05-01	Poly(ethylene phenylene ethynylene silylenes) comprising an inert spacer and methods for preparing same
<input checked="" type="checkbox"/>	<u>US6919403</u>	2005-07-19	2003-05-01	Poly(ethylene phenylene ethynylene silylenes) comprising an inert spacer and methods for preparing same
<input checked="" type="checkbox"/>	<u>JP2004514004T2</u>	2004-05-13	2001-11-09	
<input checked="" type="checkbox"/>	<u>FR2816624A1</u>	2002-05-17	2000-11-10	POLY (ETHYNYLENE PHENYLENE ETHYNYLENE SILYLENES) COMPRENANT UN ESPACEUR INERTE ET LEURS PROCEDES DE PREPARATION
<input checked="" type="checkbox"/>	<u>EP1355973A2</u>	2003-10-29	2001-11-09	POLY(ETHYNYLENE PHENYLENE ETHYNYLENE SILYLENES) COMPRISING AN INERT SPACER AND METHODS FOR PREPARING SAME
<input checked="" type="checkbox"/>	<u>CA2428083AA</u>	2002-05-16	2001-11-09	POLY(ETHYNYLENE PHENYLENE ETHYNYLENE SILYLENES) COMPRISING AN INERT SPACER AND METHODS FOR PREPARING SAME
8 family members shown above				

? Other Abstract  
Info:

DERABS C2002-566519

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 816 624

(21) N° d'enregistrement national :

00 14459

(51) Int Cl<sup>7</sup> : C 08 G 77/60

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 10.11.00.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 17.05.02 Bulletin 02/20.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : Se reporter à la fin du  
présent fascicule

(60) Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

(71) Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE Etablissement de caractère scientifique technique et industriel — FR.

(72) Inventeur(s) : LEVASSORT CHRISTIAN, JOUSSE FRANCK, DELNAUD LAURENT et BUVAT PIERRICK.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : BREVATOME.

(54) POLY (ETHYNYLENE PHENYLENE ETHYNYLENE SILYLENES) COMPRENANT UN ESPACEUR INERTE ET LEURS PROCEDES DE PREPARATION.

(57) La présente invention a trait à des polymères de type poly (éthynylène phénylene éthynylène silylène) comprenant un espaceur inerte dans la chaîne principale du polymère.

L'invention a encore trait à des procédés de préparation desdits polymères et aux produits durcis susceptibles d'être obtenus par traitement thermique desdits polymères.

Les polymères, selon l'invention, peuvent notamment être utilisés dans des matrices pour composites.

FR 2 816 624 - A1



**POLY(ETHYNYLENE PHENYLENE ETHYNYLENE SILYLENES)**  
**COMPRENANT UN ESPACEUR INERTE**  
**ET LEURS PROCEDES DE PREPARATION**

5

**DESCRIPTION**

La présente invention a trait à des polymères de type poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) comprenant un espaceur inerte dans la chaîne principale du polymère.

L'invention a encore trait à des procédés de préparation desdits polymères et aux produits durcis susceptibles d'être obtenus par traitement thermique desdits polymères.

Les polymères, selon l'invention, peuvent notamment être utilisés dans des matrices pour composites.

Le domaine technique de la présente invention peut être défini comme celui des plastiques thermostables, c'est-à-dire des polymères pouvant résister à des températures élevées pouvant atteindre par exemple jusqu'à 600°C.

Les besoins industriels en de tels plastiques thermostables ont énormément augmenté dans les dernières décennies en particulier dans le domaine électronique et aérospatial.

De tels polymères ont été développés pour remédier aux défauts des matériaux précédemment utilisés dans des applications similaires.

En effet, on sait que les métaux tels que le fer, le titane et l'acier sont thermiquement très

résistants, mais ils sont lourds. L'aluminium est léger mais peu résistant à la chaleur à savoir jusqu'à environ 300°C. Les céramiques telles que le SiC, le Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et la silice sont plus légères que les métaux et très résistantes à la chaleur mais elles ne sont pas moulables. C'est la raison pour laquelle de nombreux plastiques ont été synthétisés qui sont légers, moulables et ont de bonnes propriétés mécaniques ; ce sont pour l'essentiel des polymères à base de carbone.

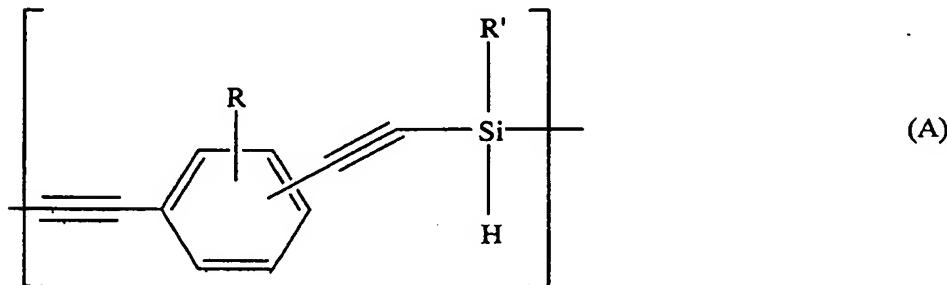
Les polyimides ont la plus haute résistance à la chaleur de tous les plastiques avec une température de déformation thermique de 460°C, cependant ces composés qui sont répertoriés comme étant les plus stables connus actuellement sont très difficiles à mettre en oeuvre. D'autres polymères tels que les polybenzimidazoles, les polybenzothiazoles et les polybenzooxazoles ont une résistance à la chaleur encore supérieure à celle des polyimides mais ils ne sont pas moulables et ils sont inflammables.

Les polymères à base de silicium tels que les silicones ou les carbosilanes ont également été très étudiés. Ces derniers tels que les composés de poly(silylène éthylnylène) sont généralement utilisés en tant que précurseurs de céramique de type carbure de silicium SiC, composés de réserve et matériaux conducteurs.

Il a été montré récemment dans le document [4] que le poly[(phényl silylène) éthylnylène-1,3-phénylène éthylnylène] (ou MSP) préparé par un procédé de synthèse impliquant des réactions de polymérisation par déhydrocouplage entre le phénylsilane et le m-

diéthynylbenzène présentait une stabilité thermique remarquablement élevée. Cela est confirmé dans le document [1] qui met en évidence de manière plus générale les excellentes propriétés de stabilité 5 thermique des poly(silylène éthynylène phénylène éthynylènes) qui comportent un motif répétitif représenté par la formule suivante (A) :

10



La synthèse des polycarbosilanes comportant une fonction silane et un diéthynylbenzène par des procédés classiques à catalyseurs métalliques conduit à des 15 polymères de faible pureté contenant des traces importantes de catalyseur métalliques nuisant grandement à leurs propriétés thermiques.

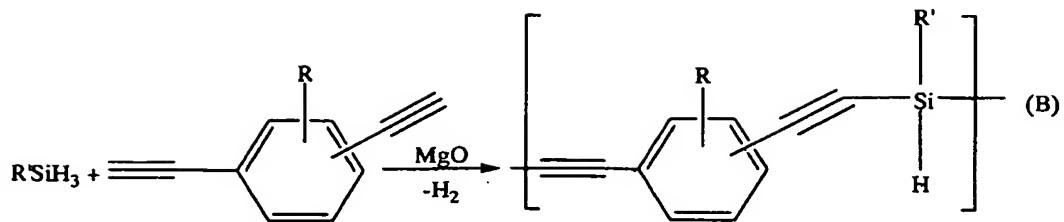
D'autres procédés de synthèse améliorés sont présentés dans le document [2] : il s'agit de synthèses 20 catalysées par du palladium mais qui ne s'appliquent en fait qu'à un nombre très limité de polymères spécifiques dans lesquelles le silicium porte par exemple deux groupes phényle ou méthyle.

En particulier, on notera que les composés dont le 25 motif répétitif a été décrit plus haut par la formule

(A) ne peuvent pas être synthétisés par ce procédé. Or, il se trouve que les liaisons SiH de tels composés particulièrement difficiles à obtenir sont très intéressantes puisqu'elles sont extrêmement réactives 5 et peuvent donner lieu à de multiples réarrangements et réactions.

Un autre procédé de déhydrocouplage croisé de silanes avec des alcynes en présence d'un système catalytique à base de chlorure de cuivre et d'une amine 10 est décrit dans le document [3]. Ce procédé est cependant également limité à quelques polymères et aboutit à des composés dont la structure est partiellement réticulée et le poids moléculaire moyen en masse très élevé ( $10^4$  à  $10^5$ ). Ces défauts structuraux 15 affectent gravement aussi bien les propriétés de solubilité que les propriétés thermiques de ces polymères.

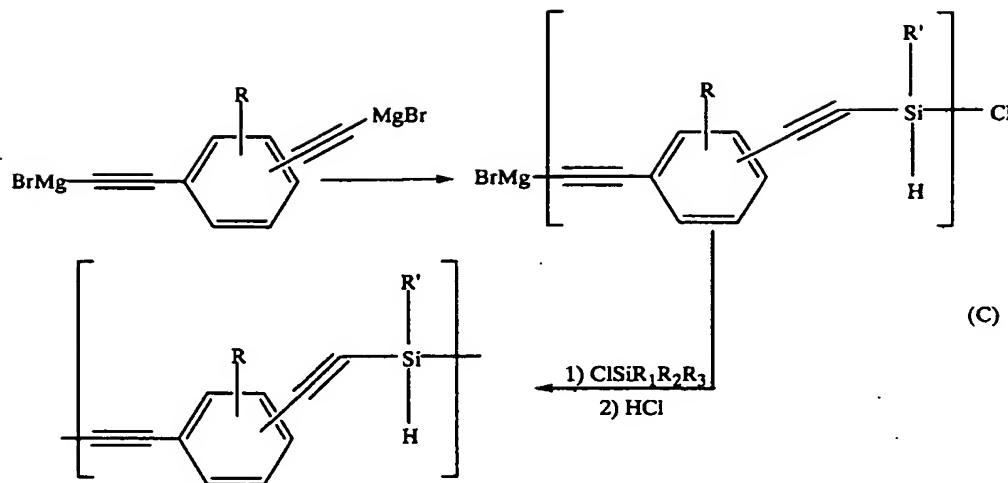
Un autre procédé de synthèse visant à remédier aux inconvénients des procédés décrits ci-dessus, et à 20 préparer des composés purs, sans traces de métaux, et aux propriétés, notamment de stabilité thermique, excellentes et bien définies a été proposé dans le document [4] déjà mentionné ci-dessus. Ce procédé permet essentiellement la synthèse des composés de formule (A) 25 ci-dessus dans laquelle le silicium porte un atome d'hydrogène. Le procédé selon [4] est une polycondensation par déshydrogénéation d'un hydrosilane fonctionnalisé avec un composé de type diéthyneyle en présence d'un oxyde métallique tel que MgO selon le 30 schéma réactionnel (B) suivant :



Ce procédé conduit à des polymères faiblement  
5 réticulés avec, comme représenté plus haut, une excellente stabilité thermique, mais dont la distribution en masse est cependant très large.

Dans une autre publication plus récente [1], les mêmes auteurs ont préparé une série de polymère  
10 comportant le motif -Si(H)-C≡C- par le procédé (B) et par un autre procédé plus avantageux, impliquant la réaction de condensation de dichlorosilane et de réactifs organomagnésiens puis la réaction du produit obtenu avec un monochlorosilane suivi d'une hydrolyse  
15 selon le schéma réactionnel suivant (C) :

## 6

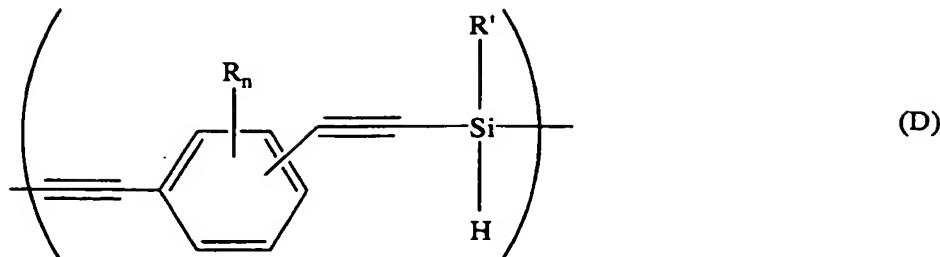


Au contraire du procédé (B), le procédé (C) permet d'obtenir des polymères sans défauts structuraux avec 5 de bons rendements et une faible distribution des masses.

Les composés obtenus par ce procédé sont parfaitement purs et présentent des propriétés thermiques parfaitement caractérisées. Ce sont des 10 polymères thermodurcissables.

Ce document divulgue également la préparation des polymères mentionnés ci-dessus renforcés par des fibres de verre, de carbone ou de SiC.

Un brevet relatif à des polymères comprenant le 15 motif répétitif très général (D) :



dans laquelle R et R' concernent de nombreux groupes connus en chimie organique, a été accordé aux auteurs 5 des documents [1] et [4], il s'agit du document EP-B1-0 617 073 (correspondant au brevet américain US-A-5,420,238).

Ces polymères sont préparés essentiellement par le procédé du schéma (C) et éventuellement par le procédé 10 du schéma (B), et ils présentent une masse moléculaire moyenne en poids de 500 à 1 000 000. Ce document décrit également des produits durcis à base de ces polymères et leur préparation par un traitement thermique. Il est indiqué que les polymères de ce document peuvent servir 15 en tant que polymère thermostable, polymère résistant au feu, polymère conducteur, matériau pour éléments électroluminescents. En fait, il apparaît que de tels polymères sont essentiellement utilisés comme précurseurs organiques de céramiques.

20 L'excellente stabilité thermique des polymères préparés notamment dans le document EP-B1-0 617 073 les rend susceptibles de constituer la résine formant la matrice organique de matériaux composites thermostables.

De nombreuses techniques de réalisation de composites existent.

D'une façon très générale, les différents procédés font appel à des techniques d'injection, (notamment 5 RTM), ou à des techniques de compactage de préimprégnés.

Les préimprégnés sont des demi-produits, de faible épaisseur, constitués de fibres imprégnées de résine. Les préimprégnés qui sont destinés à la réalisation de 10 structure composites hautes performances, contiennent au moins 50% de fibre en volume.

Aussi, lors de la mise en oeuvre, la matrice devra présenter une faible viscosité pour pénétrer la nappe renforçante et imprégner correctement la fibre afin 15 d'éviter sa distorsion et lui conserver son intégrité. Les fibres de renforcement sont imprégnées soit par une solution de résine dans un solvant approprié, soit par la résine pure à l'état fondue, c'est la technique dite du "hot melt". La technologie de fabrication des 20 préimprégnés à matrice thermoplastique est gouvernée de manière importante par la morphologie des polymères.

Le moulage par injection est un procédé qui consiste à injecter la résine liquide dans le renfort textile positionné au préalable dans l'empreinte 25 constituée par le moule et le contre-moule. Le paramètre le plus important est la viscosité qui doit se situer entre 100 et 1000 mPa.s à la température d'injection qui est généralement de 50 à 250°C.

Pour ces deux techniques, la viscosité est donc le 30 paramètre critique qui conditionne l'aptitude du polymère à être mis en oeuvre.

Or, les polymères amorphes correspondent à des macromolécules dont la structure squelettique est totalement désordonnée. Ils sont caractérisés par leur température de transition vitreuse ( $T_g$ ) correspondant 5 au passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. Au-delà de la  $T_g$ , les thermoplastiques se caractérisent toutefois par une grande résistance au fluage.

Les polymères préparés dans le document EP-B1-0 617 073 sont des composés qui se présentent 10 sous forme de poudre. Les inventeurs ont pu montré, en reproduisant les synthèses décrites dans ce document que les polymères préparés produiraient des températures de transition vitreuse voisines de 50°C.

Avant cette température, la viscosité du polymère 15 est infinie et au-delà de cette température, la viscosité décroît au fur et à mesure que la température est augmentée.

Cependant, cette chute de viscosité n'est pas suffisante pour que le polymère puisse être mis en 20 oeuvre par des procédés classiquement utilisés dans le monde des composites tels que RTM et préimprégnation déjà décrits plus haut.

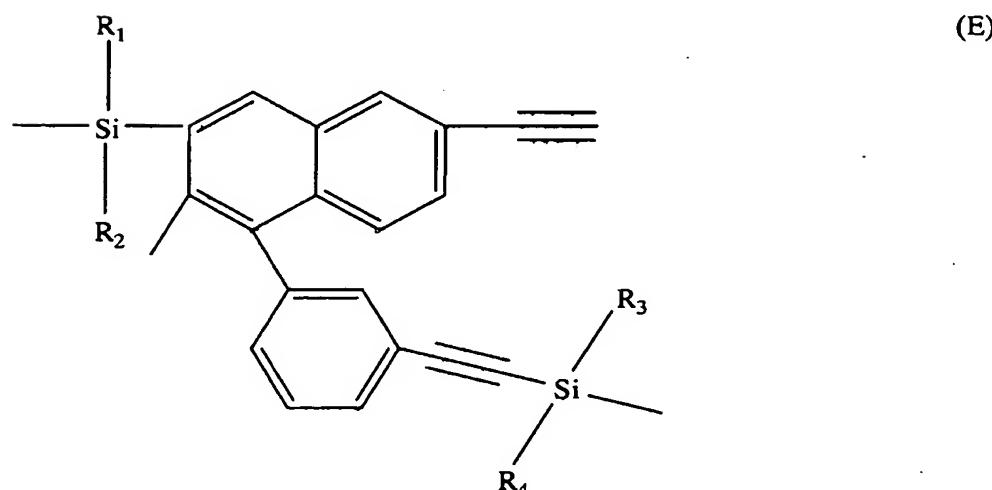
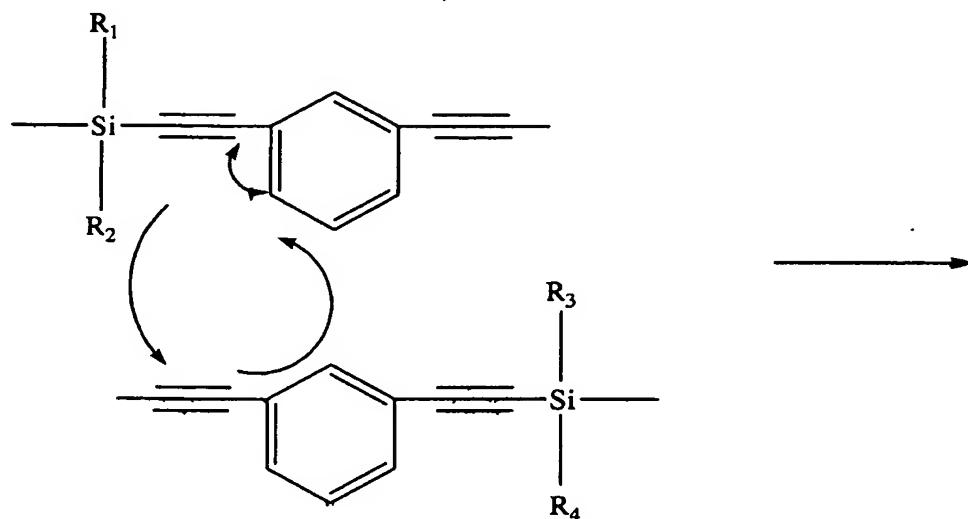
Par ailleurs, les prépolymères, préparés dans le document EP-B1-0 617 073, étant des thermodurcissables, 25 la réticulation de ces matériaux est thermiquement activée.

Les réactions mises en jeu lors de ce phénomène font intervenir principalement deux mécanismes, qui sont décrits dans un article publié par ITOH [5].

30 Le premier mécanisme est une réaction de DIELS ALDER, mettant en jeu une liaison acétylénique

10

couplée à un noyau aromatique, d'une part, et une autre liaison aromatique, d'autre part. Cette réaction peut être illustrée de la manière suivante :

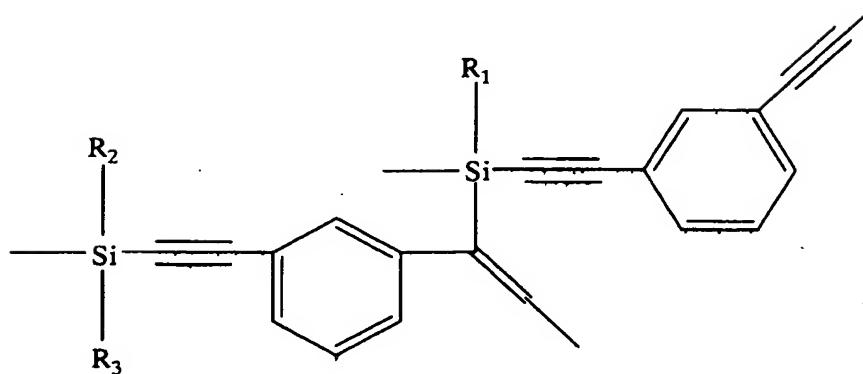
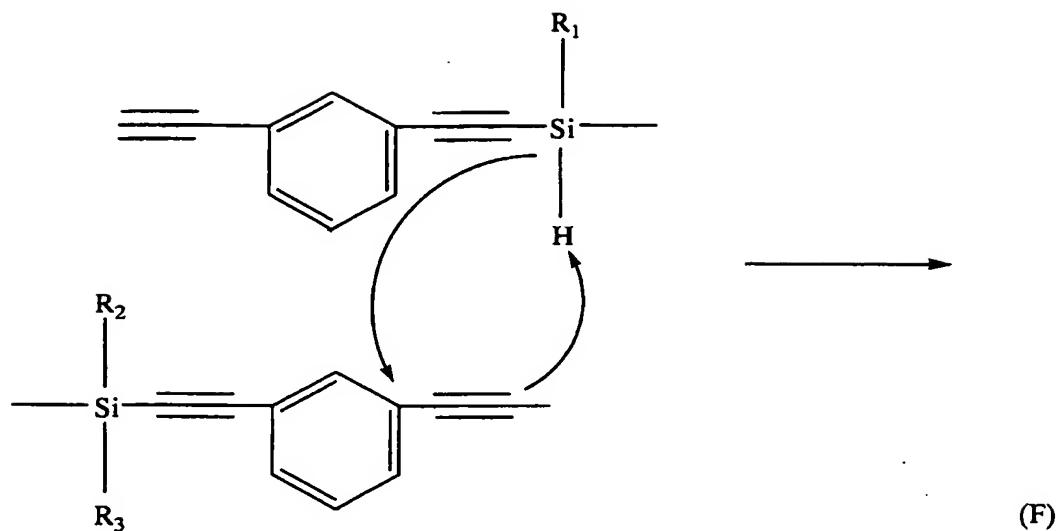


Cette réaction génère un motif naphtalénique. Elle est susceptible d'intervenir quelle que soit la nature de R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> ou R<sub>4</sub>.

Les structures obtenues par ce mécanisme sont donc 5 fortement aromatiques et comportent de nombreuses liaisons insaturées. Ces caractéristiques sont à l'origine des excellentes propriétés thermiques, observées sur ces polymères.

Le deuxième mécanisme, intervenant lors de la 10 réaction de réticulation des prépolymères poly(éthynylène phénylène éthynylène silylènes) est une réaction d'hydrosilylation, mettant en jeu la liaison SiH et une triple liaison acétylénique. Cette réaction peut être illustrée de la manière suivante :

12



Cette réaction n'intervient que pour les composés dont le silicium porte la liaison SiH.

5 Pour ces derniers composés, la réaction d'hydrosilylation est activée dans les mêmes gammes de températures que les réactions de DIELS ALDER.

Un réseau polymérique est, entre autre, défini par la densité de réticulation et par la longueur des

maillons de chaîne qui séparent deux points de réticulation. Ces caractéristiques gouvernent en grande partie les propriétés mécaniques des polymères. Ainsi, les réseaux fortement réticulés et à faibles maillons 5 sont classés dans la gamme des matériaux présentant une faible capacité de déformation. Les résines phénoliques ou les résines cyanates esters phénoliques font notamment partie de cette classe de matériaux.

Dans le cas des poly(éthynylène phénylène éthynylène silylènes), la réticulation fait intervenir 10 les triples liaisons acétyléniques, simplement séparées par un noyau aromatique. Par conséquent, la densité de réticulation est très forte et les maillons inter-nœuds très courts. Les matériaux durcis à base de 15 poly(éthynylène phénylène éthynylène silylènes) font, par conséquent, partie des matrices polymères présentant une faible capacité de déformation.

La densité de réticulation peut être contrôlée lors de la mise en œuvre du polymère par des 20 traitements thermiques adaptés. En effet, la réticulation du polymère s'arrête, lorsque la mobilité des chaînes macromoléculaire n'est plus suffisante. On admet que cette mobilité est suffisante, dès lors que la température de mise en œuvre est supérieure à la 25 température de transition vitreuse du réseau. Par conséquent, la température de transition vitreuse ne peut excéder celle de la mise en œuvre et la densité de réticulation est donc contrôlée par la température de cuisson du polymère.

30 Cependant, les matériaux sous-réticulés sont des matériaux instables dont l'utilisation, à des

températures supérieures à celle de la mise en œuvre, provoquera une évolution de la structure.

Les propriétés mécaniques des poly(éthynylène phénylène éthynylène silylènes) sont, par conséquent, 5 difficilement modulables par traitement thermique. La nature des groupements chimiques portés par le silicium est cependant susceptible de moduler ces propriétés. De longues chaînes peuvent, en effet, jouer le rôle de plastifiant et réduire la rigidité des matériaux 10 associés. Ce principe trouve cependant des limites en terme de stabilité thermique du polymère car celle-ci se trouve alors affectée.

Il existe donc un besoin pour un polymère de type polyéthynylène phénylène éthynylène silylène, qui, tout 15 en présentant toutes les propriétés avantageuses de ces polymères, notamment en matière de stabilité thermique, ait, en outre, des propriétés mécaniques améliorées, modulables.

De préférence, ce polymère doit avoir une 20 viscosité suffisamment faible pour qu'il puisse être mis en œuvre, manipulable, "processable" à des températures par exemple de 100 à 120°C qui sont les températures couramment utilisées dans les techniques d'injection ou d'imprégnation.

25 Le but de l'invention est de fournir des polymères qui répondent entre autres à ces besoins qui ne présentent pas les défauts, inconvénients, limitations et désavantages des polymères de l'art antérieur tel que représenté en particulier par le document 30 EP-B1-0 617 073, et qui résolvent les problèmes de l'art antérieur.

Le but de l'invention est encore de fournir un procédé qui permette de préparer lesdits polymères.

Ce but, et d'autres encore sont atteints conformément à l'invention par un polymère de poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène), dans lequel ledit polymère comporte un motif répétitif, comprenant deux liaisons acétyléniques, au moins un atome de silicium, et au moins un groupe espaceur inerte. Par groupe espaceur inerte, on entend généralement un groupe n'intervenant pas, qui ne réagit pas lors d'une réticulation. Le motif répétitif peut être répété  $n_2$  fois.

De manière fondamentale, le polymère, selon l'invention, comprend, dans son motif répétitif, un groupe espaceur qui n'intervient pas dans un processus de réticulation, auquel peut être soumis, ultérieurement, le polymère, selon l'invention.

La présence d'un tel groupe espaceur, dans des polymères de type poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène), n'est pas mentionnée dans l'art antérieur. De manière surprenante, cette caractéristique structurale fondamentale des polymères selon l'invention, améliore grandement les propriétés mécaniques des polymères, sans modifier significativement leurs propriétés thermiques qui demeurent excellentes.

De ce fait, le polymère, selon l'invention, grâce à sa structure spécifique, caractérisée par la présence d'un groupe espaceur, apporte une solution aux problèmes des polymères de l'art antérieur.

Sans vouloir être lié par une quelconque théorie, le rôle de l'espaceur est notamment de constituer un maillon internoeud de réticulation suffisamment important pour permettre les mouvements au sein du 5 réseau.

En d'autres termes, le au moins un groupe espaceur a pour fonction d'écartier spatialement les triples liaisons du polymère, que ces triples liaisons appartiennent à un même motif répétitif ou à deux 10 motifs répétitifs différents, consécutifs. L'écartement entre deux triples liaisons ou fonctions acétyléniques, assuré par le groupe espaceur, est généralement constitué de molécules linéaires et/ou de plusieurs noyaux aromatiques liés, éventuellement séparés par des 15 liaisons simples.

Le groupe espaceur, défini ci-dessus, peut être facilement choisi par l'homme du métier.

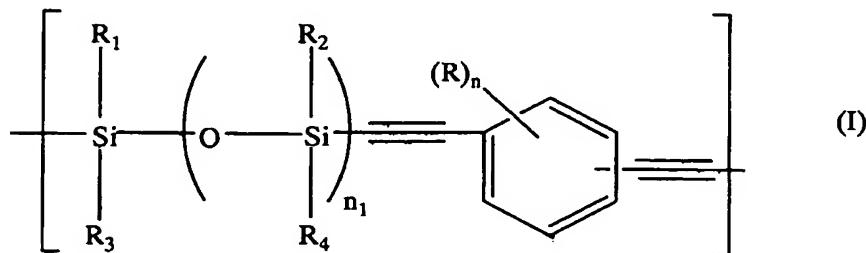
Le choix de la nature du groupe espaceur permet, en outre, de moduler les propriétés mécaniques des 20 polymères de l'invention, sans modifier significativement les propriétés thermiques.

Le ou les groupes espaces pourra(pourront), par exemple, être choisi(s) parmi les groupes comprenant plusieurs noyaux aromatiques liés par au moins une 25 liaison covalente et/ou au moins un groupe divalent, les groupes polysiloxane, les groupes polysilane, etc..

Lorsqu'il y a plusieurs groupes espaces, ils sont, de préférence, au nombre de deux et ils peuvent être identiques, ou choisis parmi toutes les 30 combinaisons possibles de deux ou plus des groupes cités ci-dessus.

En fonction du groupe espaceur choisi, le motif répétitif du polymère, selon l'invention, pourra ainsi répondre à plusieurs formules.

Le polymère, selon l'invention, pourra être un  
5 polymère comportant un motif répétitif de formule (I) :

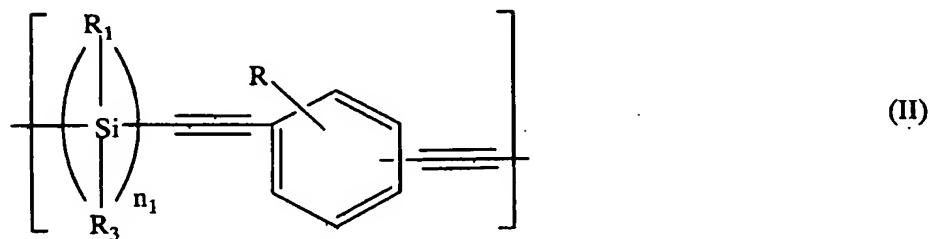


dans laquelle le groupe phénylène du motif répétitif  
10 central peut être dans la forme o, m ou p ; R représente un atome d'halogène (tels que F, Cl, Br et I), un groupe alkyle (linéaire, ou ramifié) ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle ayant de 3 à 20 atomes de carbone (tel que méthyle, éthyle,  
15 propyle, butyle, cyclohexyle), un groupe alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone (tel que méthoxy, éthoxy, propoxy), un groupe aryle ayant de 6 à 20 atomes de carbone (tel qu'un groupe phényle), un groupe aryloxy ayant de 6 à 20 atomes de carbone (tel qu'un groupe phenoxy), un groupe alcényle (linéaire, ou ramifié)  
20 ayant de 2 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalcényle ayant de 3 à 20 atomes de carbone (tels que vinyle, allyle, cyclohexényle), un groupe alkynyle ayant de 2 à 20 atomes de carbone (tel que éthynyle, propargyle), un groupe amino, un groupe amino substitué  
25 par un ou deux substituants ayant de 2 à 20 atomes de

carbone (tel que diméthylamino, diéthylamino, éthylméthylamino, méthylphénylamino) ou un groupe silanyle ayant de 1 à 10 atomes de silicium (tel que silyle, disilanyle ( $-Si_2H_5$ ), diméthylsilyle, 5 triméthylsilyle et tétraméthyldisilanyle), un ou plusieurs atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone de R pouvant être remplacés par des atomes d'halogènes (tels que F, Cl, Br et I), des groupes alkyle, des groupes alcoxy (tels que méthoxy, éthoxy et propoxy), 10 des groupes aryle, des groupes aryloxy (tels qu'un groupe phénoxy), des groupes amino, des groupes amino substitués par un ou deux substituants ou des groupes silanyles ; n est un nombre entier de 0 à 4 ;  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ , identiques ou différents, représentent un atome 15 d'hydrogène, un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle ayant de 3 à 20 atomes de carbone, un groupe alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe aryle ayant de 6 à 20 atomes de carbone, un groupe aryloxy ayant de 6 à 20 atomes de 20 carbone, un groupe alcényle ayant de 2 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalcényle ayant de 3 à 20 atomes de carbone, un groupe alkynyle ayant de 2 à 20 atomes de carbone, un ou plusieurs des atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone de  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  pouvant être 25 remplacés par des atomes d'halogènes, des groupes alkyle, des groupes alcoxy, des groupes aryles, des groupes aryloxy, des groupes amino, des groupes amino disubstitués ou des groupes silanyles, des exemples de ces groupes ont déjà été cités ci-dessus pour R, et  $n_1$  30 est un nombre entier de 0 à 10, ce motif répétitif est

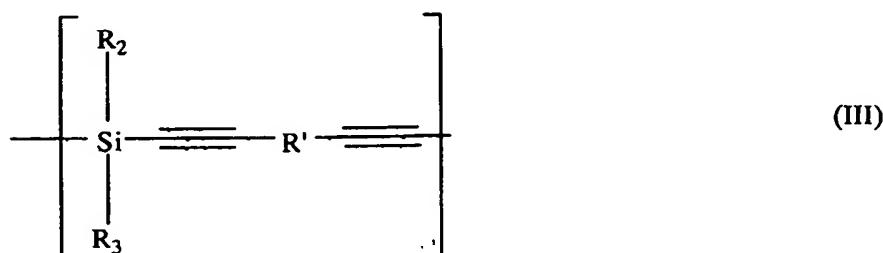
généralement répété  $n_2$  fois avec  $n_2$  étant un nombre entier, par exemple de 2 à 100.

Ou bien le polymère, selon l'invention, pourra être un polymère comportant un motif répétitif de 5 formule :



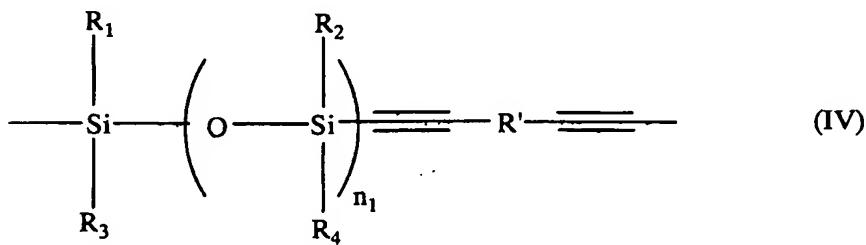
10 dans laquelle le groupe phénylène peut être dans la forme o, m ou p et R, R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub> et n<sub>1</sub> ont la signification déjà donnée ci-dessus, ce motif répétitif est généralement répété n<sub>2</sub> fois, avec n<sub>2</sub> étant un nombre entier, par exemple de 2 à 100.

15 Ou bien le polymère, selon l'invention, pourra être un polymère comportant un motif répétitif de formule :



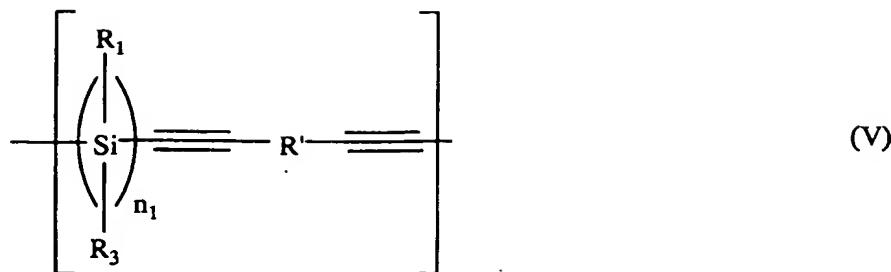
dans laquelle  $R_2$  et  $R_3$  ont la signification déjà donnée ci-dessus, et  $R'$  représente un groupe comprenant au moins deux noyaux aromatiques comprenant, par exemple de 6 à 20 C, liés par au moins une liaison covalente et/ou au moins un groupe divalent, ce motif répétitif est généralement répété  $n_2$  fois, avec  $n_2$ , tel que défini plus haut.

Ou bien le polymère, selon l'invention, pourra être un polymère comportant un motif répétitif de 10 formule :



dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R'$  et  $n_1$  ont la 15 signification déjà donnée ci-dessus, ce motif répétitif pouvant de même être répété  $n_2$  fois.

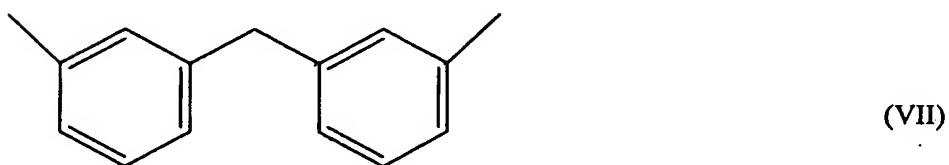
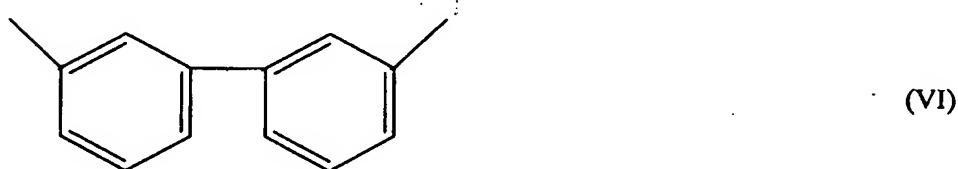
Enfin, le polymère, selon l'invention, pourra être un polymère comportant un motif répétitif de formule :



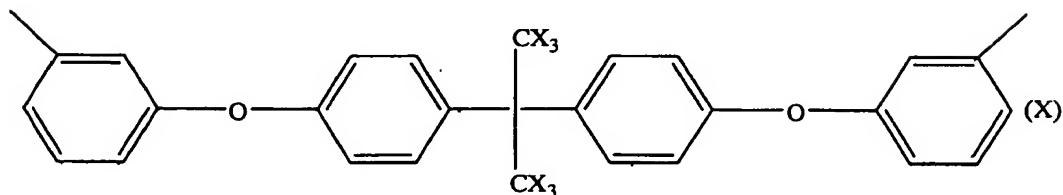
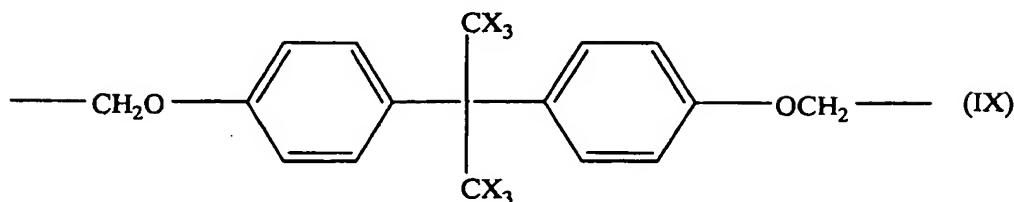
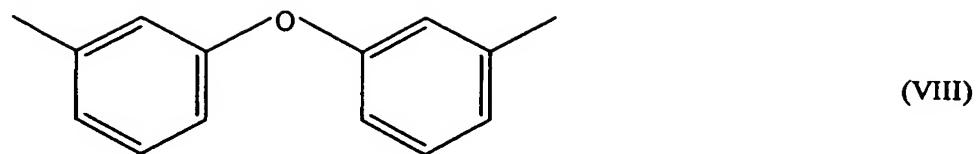
5 dans laquelle  $R_1$ ,  $R_3$ ,  $R'$  et  $n_1$  ont la signification déjà donnée ci-dessus, ce motif pouvant être répété  $n_2$  fois.

En particulier, dans les formules (III), (IV) et (V) ci-dessus,  $R'$  représente un groupe comprenant au moins deux noyaux aromatiques séparés par au moins une liaison covalente et/ou un groupe divalent.

10 Le groupe  $R'$  peut, par exemple, être choisi parmi les groupes suivants :



22



5

où X représente un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène (F, Cl, Br, ou I).

Avantageusement, les polymères selon l'invention comportent, en bout de chaîne, des groupes (terminaux) issus d'un agent limiteur de chaîne, ce qui permet de maîtriser, de moduler leur longueur, leur masse moléculaire, et donc leur viscosité.

Les polymères, selon l'invention, par rapport aux polymères du document EP-B1-0 617 073, se distinguent fondamentalement du fait de la présence d'au moins un groupe espaceur dans le motif répétitif.

Les polymères de la présente invention peuvent, en outre, se distinguer du fait de la présence en bout de

chaîne de groupes Y issus d'un agent limiteur de chaîne.

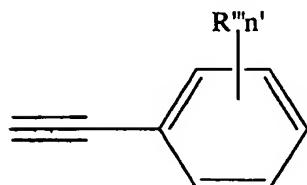
Cette ou ces différences structurales n'a(n'ont) que très peu d'influence sur les propriétés 5 avantageuses de ces polymères en particulier les propriétés de stabilité thermique du polymère, qui ne sont quasiment pas affectées.

Par contre, les propriétés mécaniques, telles que la capacité de déformation ou la contrainte à la 10 rupture, sont grandement améliorées par la présence du ou des groupes espaceurs.

En outre, avantageusement, la présence en bout de chaîne d'un groupe limiteur de chaîne a précisément pour effet que le polymère de l'invention a une 15 longueur et donc une masse moléculaire déterminées, parfaitement définies.

Par conséquent, le polymère selon l'invention a également avantageusement des propriétés rhéologiques parfaitement définies et modulables.

20 La nature du groupe Y limiteur de chaîne dépend de la nature de l'agent limiteur de chaîne dont il est issu, Y pourra représenter un groupe de formule :



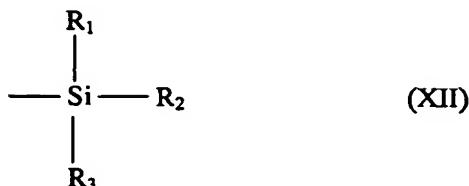
(XI)

dans laquelle  $R''$  a la même signification que R et peut être identique ou différent de ce dernier, et  $n'$  a la

même signification que n et peut être identique ou différent de ce dernier.

Y pourra aussi représenter un groupe de formule (XII) :

5



10

dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  qui peuvent être identiques ou différents ont la signification déjà donnée ci-dessus.

15 La masse moléculaire des polymères, selon l'invention, est - dans le cas où ils comportent un groupe limiteur de chaîne - parfaitement définie et la longueur du polymère et donc sa masse moléculaire peut être facilement contrôlée par des ajouts dosés de  
 20 limiteur de chaîne dans le mélange réactionnel se reflétant par des proportions variables de groupe limiteur de chaîne Y dans le polymère.

Ainsi, selon l'invention, le rapport molaire des groupes Y, limiteurs de chaîne, de bout de chaîne aux  
 25 motifs répétitifs de type éthynylène phénylène éthynylène silylène est-il généralement de 0,01 à 1,5. De préférence, ce rapport est de 0,25 à 1.

De même, selon l'invention, la proportion molaire des groupes Y, limiteurs de chaîne, de bout de chaîne est généralement de 1 à 60 et de préférence de 20 à 50% du polymère selon l'invention.

La masse moléculaire moyenne en nombre des polymères, selon l'invention, est généralement de 400 à 1 000 000, et la masse moléculaire moyenne en poids est 500 à 1 000 000.

5 La masse moléculaire moyenne en nombre des polymères, selon l'invention, dans le cas avantageux où ils comportent un groupe limiteur de chaîne est parfaitement définie, et est généralement de 400 à 5000 et la masse moléculaire moyenne en poids est de 600 à  
10 10 000.

Ces masses sont déterminées par chromatographie par perméation de gel (GPC) à partir d'un étalonnage polystyrène.

Selon l'invention, et dans le cas où le polymère a  
15 des groupes limiteurs de chaîne, la maîtrise de la masse moléculaire des polymères qui se situe généralement dans la gamme précitée ci-dessus permet de maîtriser parfaitement la viscosité des polymères.

Ainsi, les viscosités des polymères, selon  
20 l'invention, se situent dans une gamme de valeurs de 0,1 à 1000 mPa.s, pour des températures allant de 20 à 160°C, à l'intérieur de la gamme de masses mentionnée ci-dessus.

La viscosité dépend aussi de la nature des  
25 groupements portés par les cycles aromatiques et le silicium. Ces viscosités qui ne peuvent être obtenues avec les polymères de l'art antérieur sont totalement compatibles avec les techniques classiques de préparation des composites.

30 Selon l'invention, il est ainsi possible de modifier à volonté en fonction des contraintes

## 26

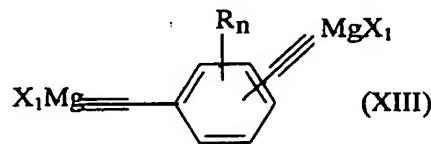
technologiques de mise en oeuvre du composite, la viscosité du polymère.

La viscosité est par ailleurs liée à la température de transition vitreuse ( $T_g$ ). La température de transition vitreuse des polymères, selon l'invention, sera donc généralement de -250 à +10°C, ce qui est très inférieur à la température de transition vitreuse des polymères de l'art antérieur.

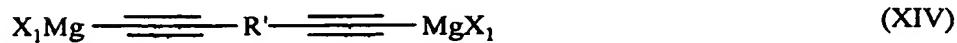
L'invention concerne en outre un premier procédé de préparation d'un polymère, selon l'invention, de préférence de masse moléculaire déterminée portant, de préférence, en bout de chaîne des groupes issus d'un agent limiteur de chaîne, ledit polymère répondant notamment à la formule (I), (II), (III), (IV) ou (V), donnée plus haut.

Ledit procédé comprenant la réaction d'un réactif de GRIGNARD de formule générale :

20



25



dans lesquelles le groupe phénylène (formule (XIII)) peut être dans la forme o, m ou p, et R, R' et n ont la signification indiquée ci-dessus, et X<sub>1</sub> représente un

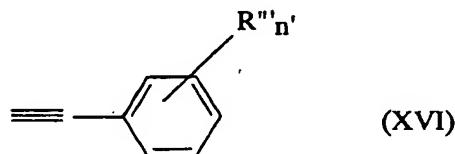
atome d'halogène tel que Cl, Br, F, ou I (de préférence,  $X_1$  est Cl), éventuellement en mélange avec un agent limiteur de chaîne, par exemple de formule :

5



$X_1$  ayant la signification déjà donnée ci-dessus, et Y est un groupe choisi parmi les groupes de formule :

10

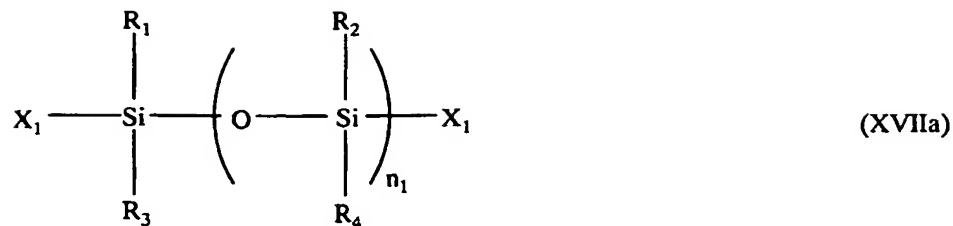


15

dans laquelle  $R''$  a la même signification que R et peut être identique ou différent de ce dernier, et  $n'$  a la même signification que n et peut être identique ou différent de ce dernier ;

20

avec un dihalogénure (dihalogénosilane) de formule (XVII) (a, b, ou c) :



ou



ou



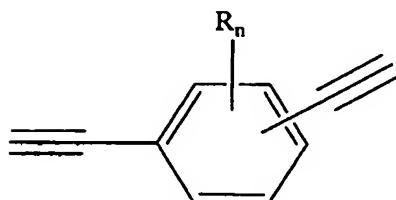
dans lesquelles  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  identiques ou  
 5 différents, et  $X_1$  ont la signification déjà indiquée  
 ci-dessus,  $X_1$  étant de préférence Cl, en présence d'un solvant aprotique, puis une étape d'hydrolyse pour donner le polymère final, respectivement de formule (I), (II), (III), (IV), (V).

C'est-à-dire que les polymères de formules respectives (I), (II), (III), (IV), ou (V) sont obtenus respectivement par réaction de (XIII) et (XVIIa) ; (XIII) et (XVIIb) ; (XIV) et respectivement (XVIIc), (XVIIa) et (XVIIb).

Dans le cas le plus général, où on fait réagir un réactif de GRIGNARD avec le dihalogénure sans intervention d'un agent limiteur de chaîne, alors et comme cela est décrit dans le document EP, cité plus haut, on traite, préalablement à l'hydrolyse, le produit de la réaction du réactif de GRIGNARD et du dihalogénure par un monohalogénure et on procède ensuite à l'hydrolyse. Dans le cas où la réaction implique un limiteur de chaîne alors on procède directement à l'hydrolyse.

L'invention concerne également un second procédé de préparation d'un polymère type de poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène), de préférence de masse moléculaire déterminée, portant de préférence en bout de chaîne des groupes issus d'un agent limiteur de chaîne, ledit polymère répondant à la formule (I), (II), (III), (IV), (V), donnée plus haut.

Ledit procédé comprenant la réaction d'un composé de formule (XVIII) :



(XVIII)

20

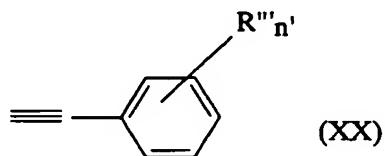
ou de formule générale :



(XIX)

dans laquelle le groupe phénylène (formule générale (XVIII)) peut être dans la forme o, m, ou p et R et n ont la signification déjà indiquée ci-dessus,  
 5 éventuellement en mélange avec un agent limiteur de chaîne, par exemple, de formule (XX) :

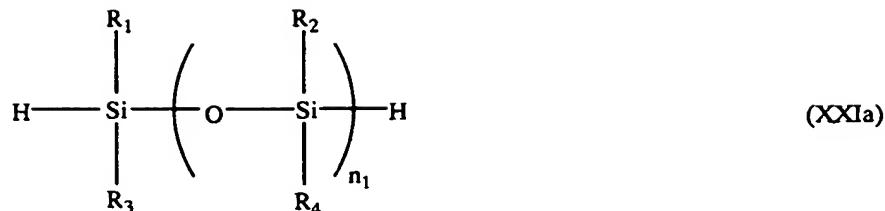
10



dans laquelle R''' a la même signification que R et peut être identique ou différent de ce dernier, et n'a  
 15 la même signification que n et peut être identique ou différent de ce dernier avec un composé de formule (XXI) (a, b, ou c) :

20

## 31



ou



ou



dans lesquelles  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  qui peuvent être identiques ou différents et  $n_1$  ont la signification déjà mentionnée ci-dessus, en présence d'un oxyde de métal basique pour donner le composé final de formule (I), (II), (III), (IV) ou (V), respectivement.

C'est-à-dire que les polymères de formules respectives (I), (II), (III), (IV) ou (V) sont obtenus respectivement par réaction de (XVIII) et (XXIa) ; (XVIII) et (XXIb) ; (XIX) et respectivement (XIXc), (XIXa) et (XIXb).

Avantageusement, selon l'invention, et de manière surprenante, le contrôle des masses des polymères,

selon l'invention, est obtenu par ajout dans le milieu réactionnel d'une espèce réactive encore appelée agent limiteur de chaîne qui vient bloquer la réaction de polymérisation sans affecter le rendement global de la  
5 réaction.

Cette espèce réactive est généralement un analogue de l'un des réactifs principaux, mais qui ne porte qu'une seule fonction permettant le couplage. Lorsque cette espèce est introduite dans la chaîne du polymère,  
10 la croissance est arrêtée.

En effectuant des ajouts dosés de limiteur de chaîne, on peut, selon l'invention, facilement contrôler la longueur du polymère et par voie de conséquence, sa viscosité.

15 Le principe fondamental aussi bien du premier procédé, selon l'invention, que du second procédé, selon l'invention, dans leur forme de réalisation avantageuse, à savoir le contrôle de la masse moléculaire et donc de la viscosité du polymère par ajout au mélange réactionnel d'un agent limiteur de chaîne est identique.  
20

Le même principe pourrait s'appliquer avec de légères adaptations aux autres procédés de synthèse possibles pour les polymères, selon l'invention.

25 Que ce soit dans le premier procédé ou dans le second procédé, dans leur forme de réalisation avantageuse, la longueur du polymère et donc sa masse moléculaire et par voie de conséquence sa viscosité sont en corrélation directe avec pourcentage molaire  
30 d'agent limiteur de chaîne. Ce pourcentage molaire est défini par le rapport en mole de l'agent limiteur de

chaîne sur le total des moles d'agent limiteur de chaîne et de composés diacétylénique de formule (XIII), ou (XIV), ou (XVII) ou (XIX)  $\times 100$ . Ce pourcentage peut aller de 1 à 60 %, de préférence de 20 à 50%.

5 Il n'existe dans la littérature, en particulier dans les documents cités plus haut ; aucune indication relative au contrôle, à la maîtrise, des masses moléculaires des polymères du type poly(silylène éthylnylène) et a fortiori il n'y avait dans les  
10 documents de l'art antérieur aucune mention d'une relation liant la distribution des masses moléculaires aux viscosités de ces polymères.

Ainsi donc, le fait de choisir d'introduire un limiteur de chaîne dans le mélange de synthèse des  
15 polymères afin d'en contrôler la masse moléculaire n'est ni divulgué ni suggéré dans l'art antérieur.

Dans le cas du procédé de synthèse mettant en jeu un oxyde métallique tel qu'il est décrit dans les documents [1], [4] et le brevet EP-B1-0 617 073 et qui  
20 correspond sensiblement au second procédé de préparation, selon l'invention, la masse moléculaire est liée au degré d'activation du catalyseur [4]. Celui-ci étant fortement hygroscopique, il est très difficile de prévoir les masses moléculaires a priori. Moins le  
25 catalyseur est activé et plus les masses sont faibles, mais cette baisse s'accompagne d'une baisse significative du rendement de la réaction de polymérisation. Par ailleurs, la distribution peut s'avérer si large que plusieurs fractions de masse  
30 différentes peuvent être isolées par fractionnement sélectif.

Dans le cas de la synthèse par voie magnésienne décrite dans le document [1] et le brevet susmentionné et qui correspond sensiblement au premier procédé de préparation, selon l'invention, il est bien évident que 5 les masses moléculaires seront gouvernées par la nature et la quantité de solvant de même que par la température de réaction. Cependant, ces paramètres sont très délicats à optimiser, et ne permettent pas de faire varier de façon significative la gamme de masse. 10 Par ailleurs, la baisse des masses s'accompagne inéluctablement d'une importante baisse de rendement de la réaction. Enfin, la distribution des masses est également influencée par la stoechiométrie de la réaction. Dans le cas de la synthèse par voie 15 magnésienne, ce paramètre ne sera pertinent que si l'un des deux réactifs est en très large excès, ce qui aura pour conséquence de fortement limiter le rendement.

Selon l'invention, dans sa forme avantageuse où l'on fait appel à un limiteur de chaîne, et de manière 20 surprenante, on ne joue sur aucun des paramètres de synthèse cités ci-dessus et l'on adopte une stratégie de synthèse totalement différente en utilisant dans le milieu réactionnel une espèce réactive qui vient bloquer la réaction de polymérisation sans affecter le 25 rendement global de la réaction.

En outre, dans sa forme avantageuse impliquant un limiteur de chaîne, le premier procédé de préparation de l'invention permet de s'affranchir d'une étape du procédé du EP-B1-0 617 073 qui fait intervenir un 30 composé silyle monohalogéné, ce qui induit des temps de

réaction plus courts ainsi que des économies substantielles de réactifs.

L'invention concerne également le produit durci susceptible d'être obtenu par traitement thermique à 5 une température de 50 à 700°C du polymère décrit ci-dessus.

Ce produit durci a généralement, selon l'invention, une masse moléculaire moyenne en nombre de 400 à 5000 et une masse moléculaire moyenne en poids de 10 600 à 10 000.

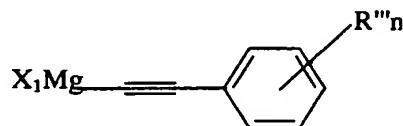
Enfin, l'invention a également trait à une matrice pour composite comprenant le polymère décrit plus haut.

De manière détaillée, le premier procédé de préparation d'un polymère type de poly(éthynylène phénylène ethynylène silylène), selon l'invention, est sensiblement analogue à celui décrit dans le document EP-B1-0 617 073. Toutefois, dans la forme avantageuse de préparation, selon l'invention, il s'en différencie par l'incorporation dans le mélange d'un agent limiteur de chaîne, par le traitement final des polymères et éventuellement par le rapport molaire des réactifs organomagnésiens et dichlorosilane. On pourra donc, relativement aux conditions de ce procédé, se référer à ce document EP-B1-0 617 073 qui est incorporé à la présente à titre de référence.

Les réactifs de GRIGNARD de formule (XIII) mis en jeu dans le premier procédé de préparation, selon l'invention, sont notamment ceux décrits dans le document EP-B1-0 617 073 aux pages 5 à 7 (Formules (3) 30 et (8) à (20). Les réactifs de GRIGNARD de formule

(XIV) sont, par exemple, choisis parmi les composés obtenus à partir des formules (VI) à (X).

L'agent limiteur de chaîne de formule (XV) peut être un composé organomagnésien monoacétylénique de 5 formule :



10

$R'''$ ,  $X_1$  et  $n$ ' ont déjà été définis ci-dessus.

Des exemples du monohalogénosilane, intervenant par exemple dans l'étape précédent l'hydrolyse si l'on 15 met en œuvre un limiteur de chaîne, sont donnés dans le brevet EP-B1-0 617 073 à la page 9 (formule (5)).

Des exemples des composés monoacétyléniques dont sont issus les organomagnésiens monoacétyléniques (XV) sont les suivants : phénylacétylène, 4-éthynyltoluène 20 4-éthynylbiphényle, 1-éthynyl 4-méthoxybenzène.

Le réactif de GRIGNARD (XIII) ou (XIV), éventuellement en mélange avec le composé limiteur de chaîne répondant à la formule ci-dessus est mis à réagir avec un dihalogénosilane, reproduit à l'une des 25 formules générales (XVIIa) à (XVIIc).

Des exemples de tels dihalogénosilanes (par exemple, ceux de formule (XVIIb)) sont les dichlorosilanes décrits aux pages 7 à 9 du brevet EP-B1-0 617 093 et répondent notamment aux formules 30 (21) à (26) donnés dans ce document.

Les conditions de la réaction de polymérisation telles que le solvant, la durée de la réaction, la température, etc... (à l'exclusion du "post-traitement") sont sensiblement les mêmes que celles 5 décrites dans le document EP-B1-0 617 073 auquel il est fait référence en particulier à la page 14.

Les seules différences dans cette étape de polymérisation proprement dite concernent éventuellement l'addition d'un réactif supplémentaire 10 limiteur de chaîne. Les conditions de la réaction sont par ailleurs sensiblement les mêmes.

Cependant et, selon l'invention, de préférence, dans le cas avantageux où l'on met en oeuvre le rapport du nombre de fonction acétylénique par le nombre de 15 fonctions halogènes portées par le silane doit être le plus proche possible de 1, et de préférence de 0,9 à 1,1. Le rapport molaire de phénylacrylène par diéthynylbenzène est de préférence compris entre 0,01 et 1,5 et idéalement entre 0,25 et 1 (pourcentage de 1 20 à 60 %).

Ceci s'applique également au cas de la variante du premier procédé dans lequel le limiteur de chaîne est un monohalogénosilane.

Suite à la polymérisation et dans le cas où l'on 25 n'utilise pas de limiteur de chaîne, on opère comme dans le document EP-B1-0 617 073, à savoir on traite le polymère avec un monohalogénosilane, puis on procède à l'hydrolyse.

Cependant, avantageusement, selon l'invention, si 30 l'on utilise un limiteur de chaîne, suite à la réaction de polymérisation, on effectue directement une étape

finale d'hydrolyse, on s'affranchit donc d'une étape par rapport au procédé analogue de l'art antérieur en particulier dans le cas où le limiteur de chaîne est un organomagnésien.

5 En effet, dans le document EP-B1-0 617 073 on réalise un post-traitement du polymère déjà préparé, dont la masse moléculaire est figée, par un monohalogénosilane puis une hydrolyse. Il est à noter que dans ce cas le monohalogénosilane ne joue pas le rôle de limiteur de chaîne puisqu'il n'est pas au contraire de la présente invention inclus dans le mélange réactionnel de départ et que son action n'a aucune influence sur la masse moléculaire du polymère.

10 Selon l'invention, en fin de réaction, le polymère est hydrolysé par un volume par exemple de 0,1 à 50 ml 15 par gramme de polymère d'une solution acide par exemple environ 0,01 à 10 N d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique.

20 Le solvant idéal est le tétrahydrofurane. Dans ce cas, le mélange réactionnel est alors décanté et le solvant de la phase organique est substitué par un volume par exemple de 0,1 à 100 ml par gramme de polymère et idéalement de 1 à 10 ml par gramme de polymère par tout type de solvant non miscible à l'eau, 25 tels que le xylène, toluène, benzène, chloroforme, dichlorométhane ou alcane à plus de 5 carbones. Dans le cas d'une réaction conduite dans un solvant non miscible à l'eau, cette étape peut être supprimée. La phase organique est alors lavée par exemple de 1 à 5 fois et de préférence 2 à 3 fois avec un volume d'eau 30 par exemple de 0,1 à 100 ml par gramme de polymère et

idéalement de 1 à 10 ml par gramme de polymère, de façon à neutraliser la phase organique et d'en extraire toutes les impuretés telles que les sels de magnésium et d'halogènes. Le pH de la phase organique doit être 5 de préférence compris entre 5 et 8 et idéalement entre 6,5 et 7,5. Après évaporation du solvant, le polymère est séché sous un vide compris entre 0,1 et 500 mbars sous une température comprise entre 20 et 150°C pendant un temps compris entre 15 minutes et 24 heures.

10 Le second procédé de préparation des polymères selon l'invention est un procédé faisant appel à une déhydrogénéation en présence d'un oxyde basique de métal.

15 Un tel procédé peut ne différer du procédé analogue décrit dans les documents [1] et [4] ainsi que dans le document EP-B1-0 617 073 que par le fait qu'un agent limiteur de chaîne est éventuellement ajouté au mélange réactionnel.

20 Le mélange réactionnel comprend un composé de formule (XVIII) par exemple : 1,3-diéthylnylbenzène ou (XIX), et éventuellement un agent limiteur de chaîne qui dans ce second procédé est un monoacétylénique (XX) analogue à celui déjà décrit plus haut pour le premier procédé.

25 Le composé (XVIII), ou (XIX), éventuellement en mélange avec l'agent limiteur de chaîne réagit avec un dihydrosilane de formule (XXIa) à (XXIc).

30 L'oxyde de métal basique utilisé est de préférence choisi parmi les oxydes de métaux alcalins, alcalino-terreux, les oxydes de lanthanides, les oxydes de

scandium, yttrium, thorium, titane, zirconium, hafnium, cuivre, zinc, cadmium et leurs mélanges.

Des exemples de tels oxydes sont donnés dans le document EP-B1-0 617 073 aux pages 16 et 17 auxquels il 5 est fait ici explicitement référence. Ces oxydes peuvent être soumis à un traitement d'activation tel que décrit dans le brevet EP-B1-0 617 073.

Les produits durcis préparés par traitement thermique des polymères, selon l'invention, sont par 10 exemple produits en faisant fondre ce polymère ou en le dissolvant dans un solvant adéquat, puis en le mettant éventuellement sous la forme voulue et en le chauffant dans une atmosphère gazeuse d'air, d'azote ou de gaz inerte tel que l'argon ou l'hélium.

15 La température du traitement va en général de 50 à 700°C, de préférence de 100 à 400°C et de préférence encore de 150 à 350°C, et le chauffage est réalisé généralement pendant une durée d'une minute à 100 heures.

20 La réaction de durcissement peut éventuellement être conduite en présence d'un agent durcissant et le polymère, selon l'invention, peut aussi être mélangé avec d'autres résines ou polymères.

Du fait de la structure analogue des polymères, 25 selon l'invention, et des polymères du document EP-B1-0 617 073, leur procédé de durcissement est sensiblement identique et l'on pourra se reporter à ce document page 17 pour plus de détails.

La préparation de composites à matrice organique 30 comprenant le polymère de l'invention peut se faire par de nombreuses techniques. Chaque utilisateur l'adapte à

ses contraintes. Le principe est généralement toujours le même : à savoir, enduction d'un renfort textile par la résine, puis réticulation par traitement thermique comportant une vitesse de montée en températures de 5 quelques degrés/minute, puis un palier proche de la température de réticulation.

L'invention va maintenant être décrite en référence aux exemples suivants, donnés à titre illustratif et non limitatif :

10

Exemple 1

Préparation du poly(diméthyldisiloxène éthynylène phényle éthynylène) : polymère de formule (I)

15

Dans un ballon tricol de 1 litre, placé sous argon, et contenant 6 g (247 mmol) de magnésium en poudre en suspension dans 100 ml de THF anhydre, 24,2 g (211 mmol) de bromoéthane en solution dans 100 ml de THF anhydre sont introduits goutte à goutte, de façon à entretenir le reflux. Le reflux est maintenu pendant une heure après la fin de l'ajout. 13,3 g (105,5 mmol) de 1,3-diéthynylbenzène en solution dans 100 ml de THF anhydre sont alors introduits goutte à goutte et 20 laissés sous agitation et sous reflux pendant une heure.

21,4 g (105,5 mmol) de 1,3-dichlorotétraméthyldisiloxane en solution dans 100 ml de THF anhydre sont alors introduits goutte à goutte sous reflux. La solution est alors laissée sous agitation et reflux pendant une heure. 26,8 g 25

(247 mmol) de triméthylchlorosilane sont alors ajouté et laissé sous reflux pendant 30 minutes. Le polymère ainsi formé est alors hydrolysé par ajout de 50 ml d'acide chlorhydrique à 35 % en masse en solution dans 5 100 ml d'eau. Le milieu réactionnel est séparé en deux fractions, l'une aqueuse, l'autre organique. La phase aqueuse subit alors un changement de solvant, le THF étant remplacé par 200ml de chloroforme. Le polymère en solution dans le chloroforme est alors lavé trois fois 10 par 100 ml d'eau. La solution organique est ensuite déshydratée par passage sur un lit de sulfate de magnésium. Le polymère est alors obtenu par évaporation du solvant. Le polymère est finalement purifié par séchage sous 0,4 mbar à 20°C. On obtient ainsi 22 g 15 (rendement de 80 %) de polymère qui se présente sous forme d'une huile jaune.

La masse moléculaire moyenne en nombre de ce composé est de 962 pour une masse moyenne en masse de 1 535 (polydispersité de 1,6). Ces masses ont été 20 déterminées par GPC à partir d'un étalonnage en polystyrène.

#### Exemple 2

25        Préparation du poly(tétraméthylsilylène  
éthyneylène phényle éthyneylène) : polymère de formule  
(III)

30        Les conditions de synthèses sont identiques à celles de l'exemple 1, à l'exception des quantités de composés silylés. Ainsi, on introduit 19,75 g

(105,5 mmol) de 1,2-dichlorotétraméthyldisilane. On obtient ainsi 20 g (rendement de 80 %) de polymère qui se présente sous forme d'une huile jaune.

La masse moléculaire moyenne en nombre de ce composé est de 1 343 pour une masse moyenne en masse de 2 855 (polydispersité de 2,15). Ces masses ont été déterminées par GPC à partir d'un étalonnage en polystyrène.

La viscosité de ce polymère est de 600 mPa.s à 10 100°C et de 160 mPa.s à 120 et 100 mPa.s à 140°C.

REFERENCES

- [1] « New Highly Heat-Resistant Polymers containing Silicon : Poly(silyleneethynylenephenylene ethynylene)s » par ITOH M., INOUE K., IWATA K., MITSUZUKA M. et KAKIGANO T., Macromolecules, 1997, 30, pp. 694 - 701.
- [2] CORRIU Robert J. P. et al., Journal of polymer science : Part C : Polymer Letters, 1990, 28, pp. 431 - 437.
- [3] « Copper (I) chloride catalyzed cross dehydrocoupling reactions between silanes and ethynyl compounds. A new method for the copolymerization of silanes and alkynes » par Liu H. Q. ; HARROD J. F. The Canadian Journal of Chemistry, 1990, vol. 68, pp. 1 100 - 1 105.
- [4] « A novel synthesis and extremely high Thermal stability of Poly[(phenylsilylene)-(ethynylene-1,3-phenylene ethynylene)] » par ITOH M., INOUE K., IWATA K., MITSUZUKA M., KAKIGANO T. ; Macromolécules, 1994, 27, pp. 7 917 - 7 919.
- [5] KUROKI S. ; OKITA K. ; KAKIGANO T. ; ISHIKAWA J. ; ITOH M. ; Macromolecules, 1998, 31, 2 804 - 2 808.

REVENDICATIONS

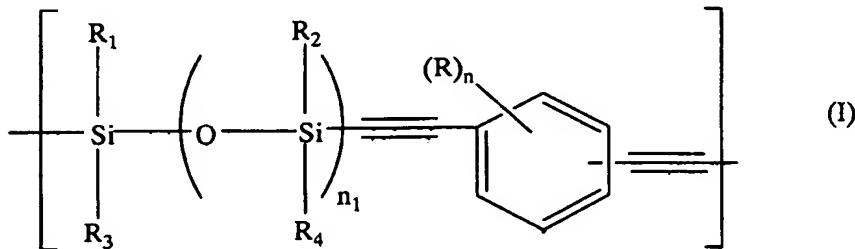
1. Polymère de poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène), dans lequel ledit polymère 5 comporte un motif répétitif comprenant deux liaisons acétyléniques, au moins un atome de silicium, et au moins un groupe espaceur inerte.

2. Polymère selon la revendication 1, dans lequel ledit groupe espaceur inerte n'intervient pas lors 10 d'une réticulation.

3. Polymère selon la revendication 1, dans lequel ledit ou lesdits groupe(s) espaceur(s) est(sont) choisi(s) parmi les groupes comprenant plusieurs noyaux aromatiques liés par au moins une liaison covalente 15 et/ou au moins un groupe divalent, les groupes polysiloxane, les groupes polysilane et toutes les combinaisons possibles de deux ou plus de ces groupes.

4. Polymère selon la revendication 1, comportant un motif répétitif de formule (I) :

20

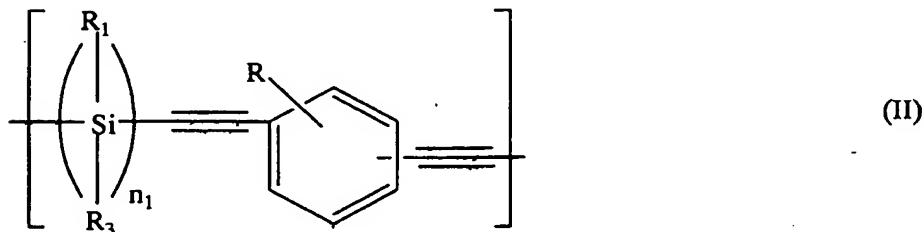


dans laquelle le groupe phénylène du motif répétitif 25 central peut être dans la forme o, m ou p ; R représente un atome d'halogène (tels que F, Cl, Br et

I), un groupe alkyle (linéaire, ou ramifié) ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle ayant de 3 à 20 atomes de carbone (tel que méthyle, éthyle, propyle, butyle, cyclohexyle), un groupe alcoxy ayant 5 de 1 à 20 atomes de carbone (tel que méthoxy, éthoxy, propoxy), un groupe aryle ayant de 6 à 20 atomes de carbone (tel qu'un groupe phényle), un groupe aryloxy ayant de 6 à 20 atomes de carbone (tel qu'un groupe phénoxy), un groupe alcényle (linéaire, ou ramifié) 10 ayant de 2 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalcényle ayant de 3 à 20 atomes de carbone (tels que vinyle, allyle, cyclohexèneyle), un groupe alkynyle ayant de 2 à 20 atomes de carbone (tel que éthynyle, propargyle), un groupe amino, un groupe amino substitué 15 par un ou deux substituants ayant de 2 à 20 atomes de carbone (tel que diméthylamino, diéthylamino, éthylméthylamino, méthylphénylamino) ou un groupe silanyle ayant de 1 à 10 atomes de silicium (tel que silyle, disilanyle ( $-Si_2H_5$ ), diméthylsilyle, 20 triméthylsilyle et tétraméthyldisilanyle), un ou plusieurs atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone de R pouvant être remplacés par des atomes d'halogènes (tels que F, Cl, Br et I), des groupes alkyle, des groupes alcoxy (tels que méthoxy, éthoxy et propoxy), 25 des groupes aryle, des groupes aryloxy (tels qu'un groupe phénoxy), des groupes amino, des groupes amino substitués par un ou deux substituants ou des groupes silanyles ; n est un nombre entier de 0 à 4 ;  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ , identiques ou différents, représentent un atome 30 d'hydrogène, un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle ayant de 3 à 20 atomes

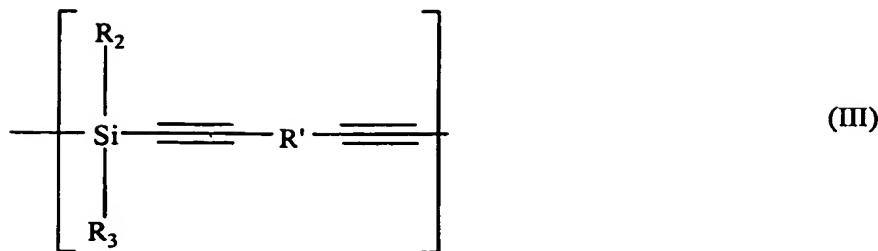
de carbone, un groupe alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe aryle ayant de 6 à 20 atomes de carbone, un groupe aryloxy ayant de 6 à 20 atomes de carbone, un groupe alcényle ayant de 2 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalcényle ayant de 3 à 20 atomes de carbone, un groupe alkynyle ayant de 2 à 20 atomes de carbone, un ou plusieurs des atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone de  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  et  $R_4$  pouvant être remplacés par des atomes d'halogènes, des groupes alkyle, des groupes alcoxy, des groupes aryles, des groupes aryloxy, des groupes amino, des groupes amino disubstitués ou des groupes silanyles, des exemples de ces groupes ont déjà été cités ci-dessus pour R, et  $n_1$  est un nombre entier de 0 à 10.

15 5. Polymère selon la revendication 1, comportant un motif répétitif de formule (II) :



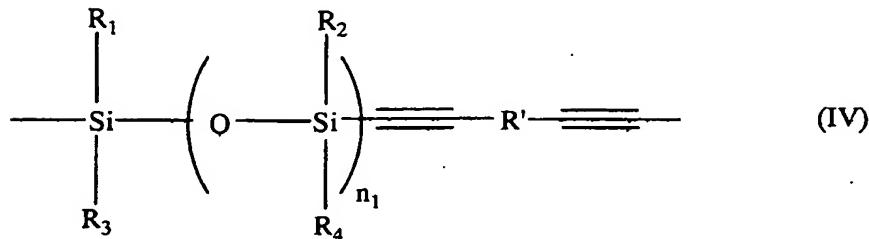
20 dans laquelle le groupe phénylène peut être dans la forme o, m ou p et R,  $R_1$ ,  $R_3$  et  $n_1$  ont la signification déjà donnée dans la revendication 4.

6. Polymère selon la revendication 1, comportant  
25 un motif répétitif de formule (III) :



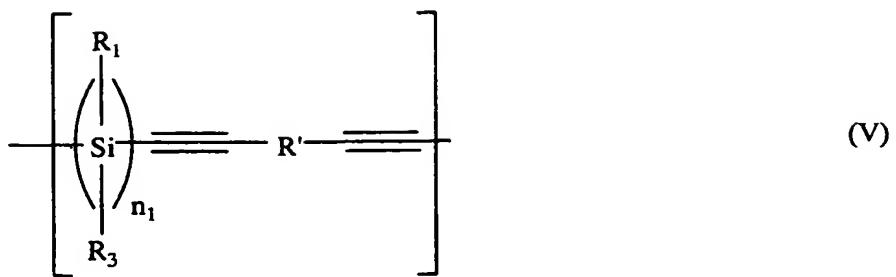
5 dans laquelle  $R_2$  et  $R_3$  ont la signification déjà donnée  
 dans la revendication 4, et  $R'$  représente un groupe  
 comprenant au moins deux noyaux aromatiques comprenant,  
 par exemple de 6 à 20 C, liés par au moins une liaison  
 covalente et/ou au moins un groupe divalent.

10 7. Polymère selon la revendication 1, comportant  
 un motif répétitif de formule (IV) :



15 dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ , et  $n_1$  ont la signification  
 déjà donnée dans la revendication 4, et  $R'$  a la  
 signification déjà donnée dans la revendication 6.

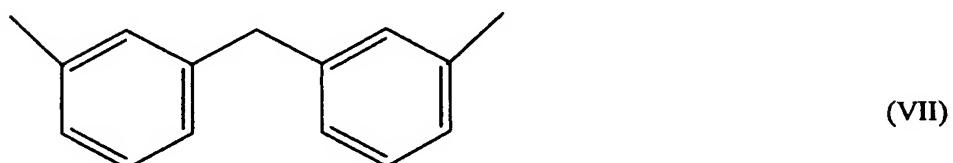
8. Polymère selon la revendication 1, comportant  
 un motif répétitif de formule (V) :



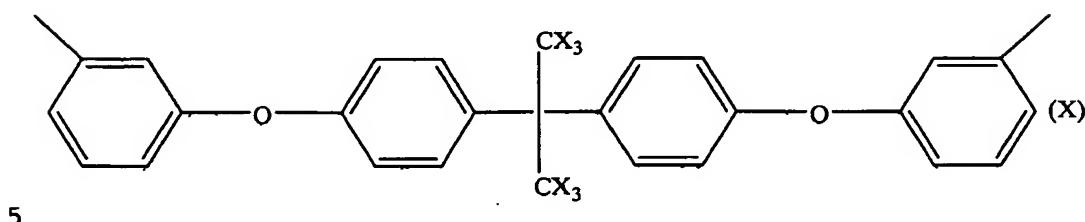
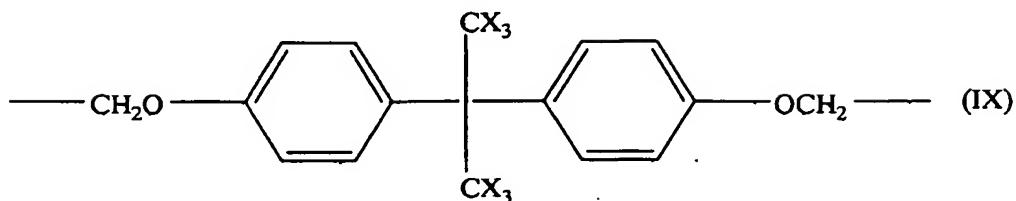
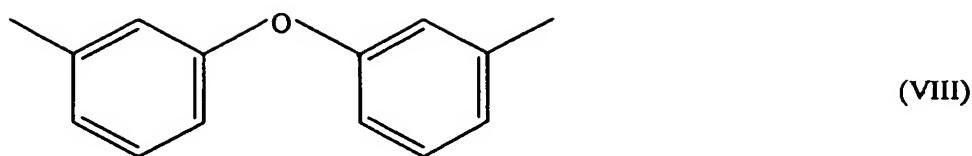
5 dans laquelle  $R_1$ ,  $R_3$ , et  $n_1$  ont la signification déjà donnée dans la revendication 4 et  $R'$  a la signification déjà donnée dans la revendication 6.

9. Polymère selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, dans lequel  $R'$  est choisi parmi les groupes suivants :

10



50



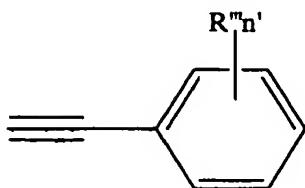
où X représente un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène (F, Cl, Br, ou I).

10. Polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel le motif répétitif est répété  $n_2$  fois, avec  $n_2$  étant un nombre entier, par exemple de 2 à 100.

11. Polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dont la masse moléculaire moyenne en nombre est de 400 à 1 000 000 et la masse moléculaire moyenne en poids est de 500 à 1 000 000.

12. Polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, qui comporte en bout de chaîne, des groupes (Y) issus d'un agent limiteur de chaîne.

13. Polymère selon la revendication 12, dans lequel le groupe (Y), issu d'un agent limiteur de chaîne, répond à la formule :



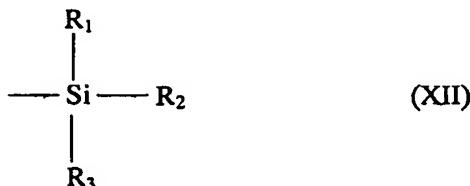
(XI)

5

dans laquelle  $R''$  a la même signification que  $R$  et peut être identique ou différent de ce dernier, et  $n'$  a la même signification que  $n$  et peut être identique ou  
10 différent de ce dernier.

14. Polymère selon la revendication 12, dans lequel le groupe (Y), issu d'un agent limiteur de chaîne, répond à la formule :

15



(XII)

20

dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  qui peuvent être identiques ou différents ont la signification déjà donnée dans la revendication 4.

15. Polymère selon l'une quelconque des  
25 revendications 12 à 14, dans lequel le rapport molaire des groupes (Y) de bout de chaîne aux motifs répétitifs

de type éthynylène néphénylène éthynylène silylène est de 0,01 à 1,5, de préférence de 0,25 à 1.

16. Polymère selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, dans lequel la proportion molaire des groupes (Y) de bout de chaîne est de 1 à 60 %, de préférence de 20 à 50 %.

17. Polymère selon l'une quelconque des revendications 12 à 16, ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de 400 à 5 000.

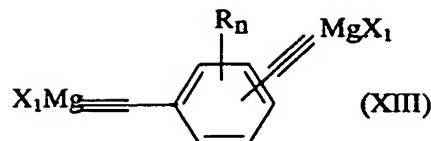
10 18. Polymère selon l'une quelconque des revendications 12 à 16 ayant une masse moléculaire moyenne en poids de 600 à 10 000.

19. Polymère selon l'une quelconque des revendications 12 à 18 ayant une viscosité de 0,1 à 15 1 000 mPa.s.

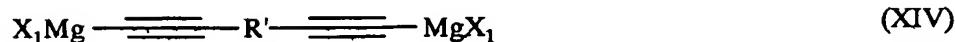
20. Polymère selon l'une quelconque des revendications 12 à 19 ayant une température de transition vitreuse Tg de -150 à +10°C.

21. Procédé de préparation d'un polymère de type poly(éthynylène phénylique éthynylène silylène), de préférence de masse moléculaire déterminée portant, de préférence, en bout de chaîne des groupes issus d'un agent limiteur de chaîne, ledit polymère répondant respectivement à la formule (I), (II), (III), (IV) ou (V), déjà donnée dans la revendication 4, 5, 6, 7 ou 8, ledit procédé comprenant la réaction d'un réactif de GRIGNARD de formule générale :

53



ou de formule générale :



10

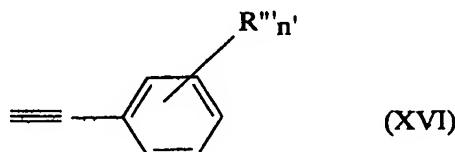
dans lesquelles le groupe phénylène (formule (XIII)) peut être dans la forme o, m ou p, et R, R' et n ont la signification déjà donnée dans la revendication 4 et la revendication 6, et X<sub>1</sub> représente un atome d'halogène tel que Cl, Br, F, ou I (de préférence, X<sub>1</sub> est Cl), éventuellement en mélange avec un agent limiteur de chaîne, par exemple de formule :



20

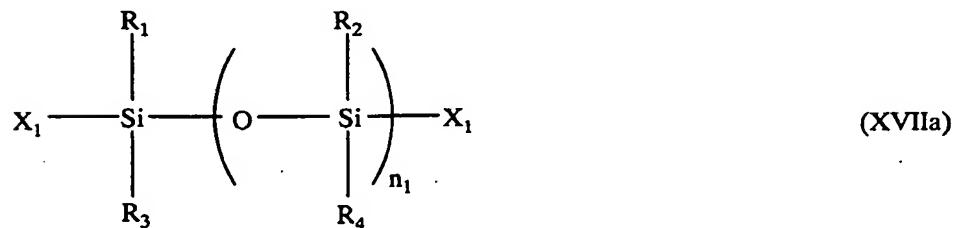
X<sub>1</sub> ayant la signification déjà donnée ci-dessus, et Y est un groupe choisi parmi les groupes de formule :

25



dans laquelle R'' a la même signification que R et peut être identique ou différent de ce dernier, et n' a la même signification que n et peut être identique ou différent de ce dernier ;

- 5 avec un dihalogénure (dihalogénosilane) de formule :



ou



ou



- 10 dans lesquelles R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> identiques ou différents ont la signification déjà donnée dans la revendication 4, et X<sub>1</sub> a la signification déjà indiquée ci-dessus, X<sub>1</sub> étant de préférence Cl, en présence d'un

solvant aprotique, puis une étape d'hydrolyse pour donner le polymère final, respectivement de formule (I), (II), (III), (IV), ou (V).

22. Procédé selon la revendication 21, dans lequel  
5 lorsqu'on fait réagir le réactif de GRIGNARD avec le dihalogénure sans intervention d'un agent limiteur de chaîne, on traite préalablement à l'hydrolyse, le produit de la réaction du réactif de GRIGNARD et du dihalogénure par un monohalogénure et on procède  
10 ensuite à l'hydrolyse.

23. Procédé de préparation d'un polymère de type poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène), de préférence de masse moléculaire déterminée, portant de préférence en bout de chaîne des groupes issus d'un  
15 agent limiteur de chaîne, ledit polymère respectivement à la formule (I), (II), (III), (IV), ou (V), déjà donnée dans la revendication 4, 5, 6, 7, ou 8, ledit procédé comprenant la réaction d'un composé de formule (XVIII) :

20



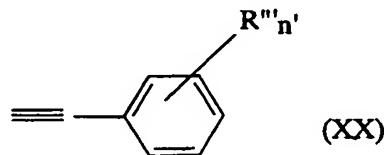
ou de formule générale :

25

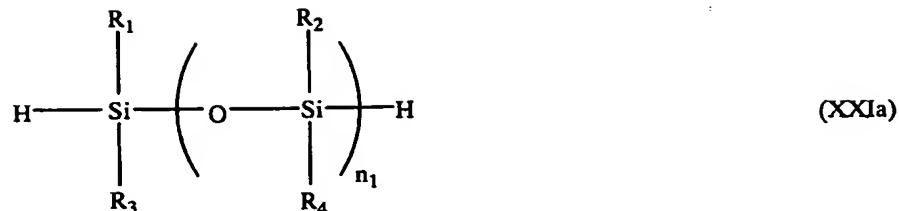


dans laquelle le groupe phénylène (formule générale (XVIII)) peut être dans la forme o, m, ou p et R, R' et n ont la signification déjà donnée dans la 5 revendication 4 ou la revendication 6, éventuellement en mélange avec un agent limiteur de chaîne, par exemple, de formule (XX) :

10



15 dans laquelle  $R'''$  a la même signification que R et peut être identique ou différent de ce dernier, et n'a la même signification que n et peut être identique ou différent de ce dernier avec un composé de formule (XXI) :



ou



ou



dans lesquelles  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  qui peuvent être identiques ou différents et  $n_1$  ont la signification déjà donnée dans la revendication 4, en présence d'un oxyde de métal basique pour donner le composé final de formule (I), (II), (III), (IV) ou (V), respectivement.

24. Procédé selon la revendication 21 ou la revendication 23, dans lequel le pourcentage molaire de l'agent limiteur de chaîne éventuel dans le mélange de composés diacétylénique de formule (XIII), ou (XIV), ou (XVII) ou (XIX) et de limiteur de chaîne est de 1 à 10 60 %, de préférence de 20 à 50 %.

25. Produit durci susceptible d'être obtenu par traitement thermique à une température de 50 à 700°C du polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 21.

5 26. Produit durci selon la revendication 25 ayant une masse moléculaire moyenne en nombre de 400 à 5 000.

27. Produit durci selon l'une quelconque des revendications 25 et 26 ayant une masse moléculaire moyenne en poids de 600 à 10 000.

10 28. Matrice pour composite comprenant le polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 21..

**RAPPORT DE RECHERCHE**  
**PRÉLIMINAIRE**

 établi sur la base des dernières revendications  
 déposées avant le commencement de la recherche

2816624

N° d'enregistrement  
nationalFA 595419  
FR 0014459

<b>DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS</b>		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
E	FR 2 798 662 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE) 23 mars 2001 (2001-03-23) * revendications 1-22 * * page 9, ligne 1 - ligne 19 * ---	1-5, 21-28	C08G77/60
D, X	EP 0 617 073 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 28 septembre 1994 (1994-09-28) * revendications 1-11 * ---	1-4	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 08, 29 septembre 1995 (1995-09-29) & JP 07 126394 A (SEKISUI CHEM CO LTD), 16 mai 1995 (1995-05-16) * abrégé * ---	1,23	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 09, 31 juillet 1998 (1998-07-31) & JP 10 110037 A (SEKISUI CHEM CO LTD), 28 avril 1998 (1998-04-28) * abrégé * ---	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.Cl.7)
X	US 5 243 060 A (BARTON THOMAS J ET AL) 7 septembre 1993 (1993-09-07) * revendication 1 * ---	1	C08G
A	ITOH M ET AL: "NEW HIGHLY HEAT-RESISTANT POLYMERS CONTAINING SILICON: POLY(SILYLENEETHYNYLENEPHENYLENEETHYNYLENE)S" MACROMOLECULES, US, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON, vol. 30, no. 4, 24 février 1997 (1997-02-24), pages 694-701, XP000680700 ISSN: 0024-9297 * article en entier * ---	1	
		-/-	
1	Date d'achèvement de la recherche <b>4 juillet 2001</b>	Examinateur <b>Depijper, R</b>	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons .. & : membre de la même famille, document correspondant	
EPO FORM 1503 12.99 (P04/14)			



INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

2816624

N° d'enregistrement  
nationalFA 595419  
FR 0014459

<b>DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS</b>		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	<p>CORRIU R J P ET AL: "SYNTHESIS OF POLY (ALKYNYLSILANES) HAVING VARIOUS AROMATIC GROUPS IN THE BACKBONE" JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, POLYMER LETTERS EDITION, US, JOHN WILEY AND SONS. NEW YORK, vol. 28, no. 13, 1 décembre 1990 (1990-12-01), pages 431-437, XP000175787 * article en entier *</p> <p>-----</p>	1	
			<b>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.Cl.7)</b>
1			
	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
	4 juillet 2001	Depijper, R	
<b>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</b> X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrrière-plan technologique C : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	